




MANUFACTURE OF COLLOIDAL DISPERSION

Patent number: JP61207413
Publication date: 1986-09-13
Inventor: AREKUSANDAA BERESUNIIBITSUCHI
Applicant: DU PONT
Classification:
- international: **C08F14/26; C08F14/00;** (IPC1-7): C08F2/16;
C08F14/26
- european: C08F14/26
Application number: JP19860052733 19860312
Priority number(s): US19850711055 19850312

Also published as:

 EP0194848 (A)
 US4564661 (A)
 EP0194848 (B)

Report a data error he

Abstract not available for JP61207413

Abstract of corresponding document: **US4564661**

An improvement is disclosed in a process for conducting PTFE dispersion polymerization, comprising use of tertiary perfluoroalkoxy compounds as surfactants.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-207413

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月13日

C 08 F 14/26
2/16

7602-4J
7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 コロイド状分散液の製造法

⑯ 特 願 昭61-52733

⑰ 出 願 昭61(1986)3月12日

優先権主張 ⑱ 1985年3月12日 ⑲ 米国(US) ⑳ 711055

㉑ 発 明 者 アレクサンダー・ベレ アメリカ合衆国デラウェア州19810ウイルミントン・エル
スニービツチ ムデイルレイン 2501

㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン・マーケット
ン・デ・ニモアス・ア ストリート1007
ンド・カンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

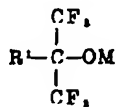
明 細 書

1. [発明の名称]

コロイド状分散液の製造法

2. [特許請求の範囲]

1. テトラフルオールエチレン及び随時エチレン性不飽和共単量体を、水性媒体中において適当な開始剤及び表面活性剤の存在下に重合させることによつてポリテトラフルオールエチレン単独重合体或いはテトラフルオールエチレン及びエチレン性不飽和共単量体の共重合体のコロイド状分散液を製造するに際して、式



[式中、R'は(C_nF_{2n+1})又はCF₃O(CF₂O)_mCF₃であり；

Mは1個のカチオンであり；

nは6～12の整数であり；そして

mは3～10の整数である]

の化合物を表面活性剤として用いることを特徴と

する該コロイド状分散液の製造法。

2. 表面活性剤が媒体の0.001～5重量%の濃度で存在する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 重合を約40～約120℃の温度及び約138～約4140 kPaの圧力で行なう特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 開始剤が媒体の約0.005～約0.020重量%の濃度で存在する無機パーサルフェートである特許請求の範囲第3項記載の方法。

5. 表面活性剤が媒体の約0.2～約1.0重量%の濃度で存在する特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 重合を約60～約90℃の温度及び約690～約2070 kPaの圧力で行なう特許請求の範囲第5項記載の方法。

7. MがNa、Li、K又はNH₄である特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. R'がC_nF_{2n+1}である特許請求の範囲第7項記載の方法。

9. n が7~9の整数である特許請求の範囲第8項記載の方法。

10. n が8である特許請求の範囲第9項記載の方法。

11. 表面活性剤がナトリウムパーフルオル(2-メチル-2-オキシドデカン)である特許請求の範囲第10項記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

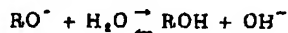
本発明は、一般にPTFE分散重合技術、及び特にPTFE分散重合に用いるための新規な種類の表面活性剤に関する。

ポリテトラフルオルエチレン単独重合体(PTFE)及びテトラフルオルエチレン(TFE)とエチレン性不飽和共単量体は2つの明らかに異なる方法により水性媒体中で製造することができる。1つの方法では、分散剤添加剤又は表面活性剤を殆んど又は全然添加せず、激しく攪拌して普通「粒状樹脂」として言及される沈殿した樹脂を製造する。第2の方法においては、分散添加剤又は表面活性剤を添加し、穏やかに攪拌し、小さい重合体粒子

上記種類の表面活性剤のうち広く使用されている多くのものは、炭素数6~10のパーフルオルモノカルボン酸のナトリウム及びアンモニウム塩、特にパーフルオルオクタン酸アンモニウムである。

上記種類の表面活性剤は異なる極性の領域をもつ2官能性化合物として構造的に特徴づけることができる：特に各表面活性剤分子は疎水性基と親水性基を含んでなる。分散重合法において、疎水性基は生長する粒子の表面上に吸着され、一方親水性基は水性相に残る。親水性基は水性媒体中で水和し、そしてイオン性表面活性剤の場合、それはイオン化もし且つ粒子の表面に荷電を与える。粒子の同様の荷電の表面の結果として、各粒子は互いに反発し、凝集が妨げられる。表面活性剤における性質のこの組合せは分散安定性を改善し、効果的な重合に好都合である。

アルコキシドは有能な表面活性剤として従来提案されていなかった。その理由はこれらの化合物が平衡反応、例えば



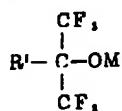
の均一な懸濁液を製造する。2つの方法の生成物は異なる用途に使用される：粒状樹脂は成形によつて生成物に加工され、一方分散重合で製造した樹脂は分散コーティング及びペースト押出し加工法で使用される。

PTFE分散重合に適當な表面活性剤は多くの種類が提案され且つ評価されている。これらの種類には、ポリフルオルアルカン酸及びその塩、ポリフルオルスルホン酸及びその塩、ポリフルオルホスホン酸及びその塩、ポリフルオルアルカノールの硫酸及び硫酸エステル、及びポリフルオルアルキルアミン塩が含まれる。これらの種類及び他の適當な分散剤は中でもベリー(Berry)の米国特許第2559,752号に開示されている。他の有用なPTFE分散重合法に関する一般的参考文献は、バンダーソン(Punderson)の米国特許第3391,099号、ポーター(Porter)の米国特許第3704,285号、ガンガル(Gangal)の米国特許第4186,121号、及びカーン(Kahn)の米国特許第4380,681号を含む。

により水で容易に加水分解されるからである。しかしながら、3級パーフルオルアルコキシドの場合、平衡はアルコキシド側に傾いており、そのような化合物の表面活性剤としての使用を可能にする。更に今回、3級パーフルオルアルコキシドの表面活性剤の使用は予期されぬほど重合速度を増大させることが発見された。従来重合速度の増加、従つて生産性は重合開始剤の濃度を増加させることによつてのみ得ることができた。しかしながらこの方策は重合体の平均分子量を減少させる。3級パーフルオルアルコキシドの表面活性剤としての使用は、重合体鎖の寸法又は得られる分散した重合体粒子の形態に悪影響を及ぼさずに重合速度をかなり増大させる。

本発明はテトラフルオルエチレン及び随時エチレン性不飽和共単量体を、水性媒体中において適當な開始剤及び表面活性剤の存在下に重合させることによつてポリテトラフルオルエチレン単独重合体或いはテトラフルオルエチレン及びエチレン性不飽和共単量体の共重合体のコロイド状分散液

を製造するに際して、式



〔式中、 R^1 は $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$ 又は $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ であり；

M は1価のカチオンであり；

n は6～12の整数であり；そして

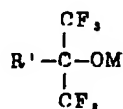
m は3～10の整数である〕

の化合物を表面活性剤として用いることを含んでなる該コロイド状分散液の製造法における改良を提供する。

TFEの、水性媒体中における単独の或いは他の重合しうるエチレン性不飽和共単量体と組合せての分散重合法によるPFTFE単独重合体及び共重合体のコロイド状粒子の製造法は技術的に良く知られている。本明細書を通して使用する如き「TFE分散重合(dispersion polymerization)」は、TFEの単独の及び種々の適当な共単量体と組合せての重合に関するものである。

例えばパーフルオロプロピオールパーオキシドを含む。開始剤は重合の開始前に添加でき、或いは重合過程中に増量しつつ添加してもよい。用いる開始剤の量は、重合温度、開始剤の種類、所望の重合体の分子量、及び期待する反応速度に依存する。前述したように、開始剤濃度を比較的高くすると反応速度が増大するが、重合体量は短くなり、これは多くの用途に望ましくない。本発明の改良された方法で用いるには、開始剤濃度を0.0001～0.10重量%に維持することができる。好ましくは、開始剤濃度を水性重合媒体の約0.005～約0.020重量%に維持する。

本発明の改良された方法で用いる分散剤は一般式



〔式中、 R^1 は $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 又は $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ であり；

M は1価のカチオン好ましくは Na 、 Li 、 K 又

例示しうる適当な共単量体は炭素数3～7のパーフルオール(末端不飽和のオレフィン)例えばヘキサフルオロプロピレン、及び炭素数3～7のパーフルオール(アルキルビニルエーテル)例えばパーフルオール(ロープロピルビニルエーテル)を含む。一般にはTFE単量体を、所望により共単量体と一緒に、重合開始剤及び「分散剤」としても言及される表面活性剤を含む水性分散液と混合する或いは接触させる。典型的には単量体を加圧下に分散液中に導入する。

TFE分散重合に対する適当な条件は、40～120℃、好ましくは60～90℃の範囲の重合温度及びTFEの13.8～41.40 kPa、好ましくは690～2070 kPaの範囲の重合圧を含む。重合は一般に穏やかに撹拌しているオートクレーブ中で行なわれる。

使用される開始剤は公知のPFTFE重合開始剤であり、その例は無機パーサルフェート例えば過硫酸カリウム、過硫酸アルカリ金属例えば過硫酸カリウム、及び有機パーフルオールパーオキシド

は NH_4 であり；

n は6～12好ましくは7～9の整数であり；

そして m は3～10好ましくは5～8である〕

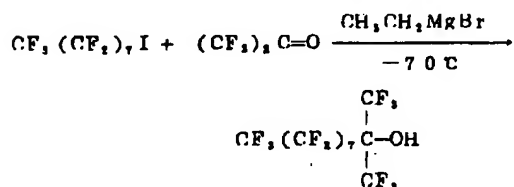
で記述されるように3級パーフルオールアルコキシ化合物、好ましくはアルカリ金属3級パーフルオールアルコキシドである。

本発明によつて与えられる3級パーフルオールアルコキシ表面活性剤は水性媒体中において媒体の0.001～5重量%、好ましくは0.2～1.0重量%の濃度で使用することができる。本方法はバッチ式又は連続式反応器中に行なうことができる。

TFE分散重合に有用な3級パーフルオールアルコキシドは、対応する3級パーフルオールアルコールから、 Na 、 Li 、 K 又は水酸化アンモニウムとの反応によつて製造することができる。3級パーフルオールアルコールは、下に詳述する方法、即ちパーフルオールアルキルハライド及び普通のグリニヤ試薬間のハロゲン-金属交換反応を含む方法と同様に、ヘキサフルオロアセトン及び適当なパーフルオールアルキルグリニヤ試薬間の反応によつて

製造することができる。

後に実施例1～3において表面活性剤として使用するナトリウムパーフルオル(2-メチル-2-オキシドデカン)の合成は次の如く行なつた。



水素化アルミニウムリチウム上で新しく蒸留したテトラヒドロフラン350mlを、効率のよい振動式混合機(vibromixer)を備えた乾燥した反応器中に入れた。次いでエチルマグネシウムブロマイド5.33g(40ミリモル)を、N₂F₂において-70℃に冷却した反応器中に注入した。散しく搅拌しながら、反応混合物の温度を-60℃以下に維持する速度でCF₃(CF₂)₇I 2.2g(40ミリモル)を注入した。この時点でN₂F₂-70℃に2時間保つた反応混合物中にヘキサフルオル

酸させて反応混合物とした。反応が完結したように見えたとN₂を溶液の上部に通じ、混合物から水を蒸発させた。得られるパーフルオル(2-メチル-2-オキシドデカン)のNa及びK塩を高真空下に約80℃で乾燥した。

次の実施例は本発明の具体例を示す。実施例及び比較例において、すべての部及びパーセントは断らない限り重量によるものとし、すべての温度はセツ氏(℃)とする。

実施例1～3及び比較例A～C

下記第1表に要約する実施例1～3及び比較例A～Cにおいて、PTFEの重合は密閉された研究用反応器中で80℃下に1000rpmで搅拌しながら行なつた。実施例1～3では、3級パーフルオルアルコキシ表面活性剤を用いた。比較例A～Cでは、通常のPTFEの重合の表面活性剤、パーフルオルオクタン酸アンモニウムを用いた。得られた第1表に報告する結果は、本発明による分散重合の表面活性剤がPTFEの重合速度を実質的に増加させることを示す。

アセトン約11.6g(70ミリモル)を導入し、次いで約23℃まで暖めた。この結果透明な溶液が得られた。この溶液を約0.15MのHClを含有する飽和NaCl溶液中に注いだ。得られた有機面分を分離し、残存する水性層をエーテルで1回抽出した。このエーテル抽出物を予じめ分離した有機面分と一緒にし、得られた有機層を再び飽和NaCl溶液で洗浄し、乾燥し、そして回転蒸発機で約30℃下に蒸発させた。この工程中有機面分が褐色となり、遊離のヨウ素の存在を示した。この有機面分にトリクロロフルオルメタン(フロン11)を添加し、次いで無色になるまでチオ硫酸ナトリウム溶液で洗浄し、乾燥し、そして再び蒸留して生成物を残留させた。次いでこれを減圧下に2回蒸留した。2つの面分を集めた: 5g(70℃まで)及び12g(79～85℃)。GCによる分析は生成物パーフルオル(2-メチル-2-デカノール)、CF₃(CF₂)₇(CF₃)₂C-OHの存在を示した。

上記生成物を等モル量のNaOH及びKOHと接

実施例1～3及び比較例A～Cの各において、355mlの搅拌機つきパール(Pear)反応器に、試験すべき表面活性剤の選択した量及び過硫酸カリウム(K₂S₂O₈) 0.0100gを含む脱イオンH₂O 200gを仕込んだ。この試験反応器は一定速度の搅拌機、熱電対、TFE導入のための気体送入口、圧力ゲージ、開始剤及び表面活性剤溶液の導入口、脱気及び窒素の送入口の取付け具、及び加熱のための外部シリコン油浴を備えた。水及び開始剤を仕込んだ後、油真空ポンプを用いて系を5～10分間脱気した。次いで反応器に窒素を送入し、次いで脱気工程を繰返した。次いで反応器に再び窒素を仕込み、脱イオン水中濃溶液として調製した表面活性剤の選択した量を、蒸発によるいずれかの散逸量を補充する更なる水と一緒に添加した。この脱気/仕込み工程を更に3回繰返し、その度に少量のTFEも反応器に供給して導管の空気をバージした。上記工程の結果、各重合実験前にすべての酸素が系から排除された。

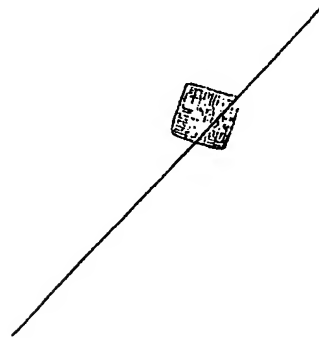
最後の脱気後、TFEを反応器に室温で導入し、

345 kPa の圧力にした。次いでTFE源を遮断し、反応器を80°まで加熱した。この温度で反応器の内圧は約448 kPaであつた。各実験において、TFEの圧力の低下は重合の開始を示した。実験中、TFEの圧力を414 kPaに維持した。瞬間の重合速度は、TFEの供給を1分間中断し、そして瞬間の重合速度に比例する圧力の低下を観察することによつて決定した。また平均重合速度を重合中に生成する固体の量を測定することによつて決定し、生成した重合体の ρ/L 時として表示した。

反応器が約6.5%(±0.5%)の固体を含有した時、TFEの圧力を除くことによつて重合実験を停止した。次いで反応器の内容物を約23°まで冷却し、400メッシュのふるいにかけた。ふるいの上に残留する又は攪拌翼に付着した重合体を別に記録し、凝集物として記録した。粒子の形態を走査型電子顕微鏡で評価した。

実施例1~3及び比較例A~Cの結果を下の第1表に示す。表面活性剤を表示する欄において、

「A」は3級パーフルオールアルコキシド、ナトリウムパーフルオル(2-メチル-2-オキシドデカン)($C_8F_{17}C(CF_3)_2ONa$)に關し、そして「B」は通常の表面活性剤、アンモニウムパーフルオルオクタノエート($C_8F_{17}COONH_4$)に關するものである。



第1表：実施例1~3及び比較例A~C：

通常の及び3級パーフルオールアルコキシドPTFEの分散液重合表面活性剤の評価

実施例 又は比較例	表面活性剤 種類	量(%)	重合時間 (分)	平均速度 (ρ /時/L)	表面能力 ($\text{ダイン}/\text{cm}^2$)	凝集物 (ρ)	粒子の形態
1	A	0.20	30	93	66.5	0.11	球と棒状
2	A	0.50	37	117	85.7	3.04	多くは棒状
3	A	1.00	23	172	46.8	0.34	からみ合つた繊維状
A	B	0.20	60	69	62.5	0.10	多くは球
B	B	0.50	46	90	52.2	<0.10	多くは球；いくらか棒状
C	B	1.00	34	124	40.3	0.25	球と棒状

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモ
アス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平 告

外1名

